

8

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-291623

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B
B 0 5 D 5/04		B 0 5 D 5/04	
D 2 1 H 27/36		D 2 1 H 1/02	C
27/00		5/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-111389	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成10年(1998)4月8日	(72) 発明者	波多野 治 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式 会社内
		(74) 代理人	弁理士 岩間 芳雄

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙

(57) 【要約】

【課題】 インク吸収層の膜厚を不要に増大させることなくインク吸収容量を増大させた印字によるシワ、皮膜のひび割れがなく、低コストで製造できるインクジェット記録用紙を提供すること。

【解決手段】 吸水性支持体上に多孔性の疎水性樹脂層及び微粒子を含有する空隙層を有するインク吸収層をこの順に設けたインクジェット記録用紙。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸水性支持体上に多孔性の疎水性樹脂層及び微粒子を含有する空隙層を有するインク吸収層をこの順に設けたことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項2】 微粒子が、100nm以下の平均粒径を有する微粒子であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項3】 空隙層に、カチオン性媒染剤を含有させたことを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項4】 吸水性支持体が、厚さが100μm以上の吸水性支持体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録用紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水性インクを用いて記録を行うインクジェット記録用紙に関し、更に詳しくは、低コストで製造可能であり、高画質で写真の風合いが得られるインクジェット記録用紙に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。この方式で従来から問題となっていたノズルの目詰まりとメンテナンスについては、インク及び装置の両面から改良が進み、現在では各種プリンター、ファクシミリ、コンピューター端末等、さまざまな分野で急速に普及している。

【0003】 上記インクジェット記録技術の詳細については、例えば、インクジェット記録技術の動向（中村孝一編、平成7年3月31日、日本科学情報株式会社発行）に記載されている。

【0004】 このインクジェット記録方式で使用される記録用紙としては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早く印字ドットが重なった場合においてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ、周辺が滑らかでぼやけないこと等が要求される。

【0005】 特に、インクジェット記録用紙において、インク吸収速度が遅い場合には、2色以上のインク液滴が重なって記録される際に、記録用紙上で液滴がハジキ現象を起こしてムラになったり、また、異なる色の境界領域でお互いの色が滲んだりして画質を大きく低下させやすいために、記録用紙としては高いインク吸収性を持たせるようにすることが必要である。

【0006】 これらの問題を解決するために、従来から非常に多くの技術が提案されている。

【0007】 例えば、特開昭52-53012号公報に

記載されている低サイズ原紙に表面加工用の塗料を湿潤させた記録用紙、特開昭55-5830号公報に記載されている支持体表面にインク吸収性の塗層を設けた記録用紙、特開昭56-157号公報に記載されている被覆層中の顔料として非膠質シリカ粉末を含有する記録用紙、特開昭57-107878号公報に記載されている無機顔料と有機顔料を併用した記録用紙、特開昭58-110287号公報に記載されている2つの空孔分布ピークを有する記録用紙、特開昭62-111782号公報に記載されている上下2層の多孔質層からなる記録用紙、特開昭59-68292号公報、同59-123696号公報及び同60-18383号公報などに記載されている不定形亀裂を有する記録用紙、特開昭61-135786号公報、同61-148092号公報及び同62-149475号公報等に記載されている微粉末層を有する記録用紙、特開昭63-252779号公報、特開平1-108083号公報、同2-136279号公報、同3-65376号公報及び同3-27976号公報等に記載されている特定の物性値を有する顔料や微粒子シリカを含有する記録用紙、特開昭57-14091号公報、同60-219083号公報、同60-210984号公報、同61-20797号公報、同61-188183号公報、特開平5-278324号公報、同6-92011号公報、同6-183134号公報、同7-137431号公報及び同7-276789号公報等に記載されているコロイド状シリカ等の微粒子シリカを含有する記録用紙、特開平2-276671号公報、同3-67684号公報、同3-215082号公報、同3-251488号公報、同4-67986号公報、同4-263983号公報及び同5-16517号公報等に記載されているアルミナ水和物微粒子を含有する記録用紙等多数の技術が知られている。

【0008】 これら技術の中でも、インク受容層がインクを吸収したり保持するための空隙を多く有する層である記録用紙は、インクの吸収性が良好で境界部の滲みが少なく、高品位な画像が期待できる。

【0009】 しかし、空隙構造を有するインク吸収層においては元々の皮膜の乾燥容量よりインク吸収量が少ない。例えば、乾燥膜厚が40μmである皮膜において、固形分が均一な容積として22μmである皮膜を形成するものである場合、空隙量はインクジェット記録用紙1m<sup>2</sup>当たり

$$0.0001 \times (40 - 22) \text{ (cm)} \times 10000 \text{ (cm}^2\text{)} = 18 \text{ ml}$$

しか有さないことになり、記録方式にもよるが最大インク量付近でインク吸収容量が不足しかねない場合が生じ得る。インク吸収容量が不足する場合にはインクが溢れ、画像品質を大幅に劣化させる。

【0010】 また、空隙層を有するインク吸収層は、保存中、特に、高温高湿下での保存中にその空隙容量が変

10

20

30

40

50

わったりすることがあるために、空隙層内に空隙が変化しないような微粒子を含んでいることが好ましい。空隙層内に微粒子を含有させて空隙を形成させた場合には、親水性バインダーを含有させることにより皮膜の安定化を図ることができるが、これらのインク吸収層は、親水性バインダーの膨潤性でインクを受容するようなインク吸収層に比べて皮膜が固くなる。

【0011】このような空隙構造を有するインク吸収層を非吸水性の支持体上に設けた場合には、高い濃度の鮮明な画像が得られるが、多量のインクを十分吸収するためには、インク吸収層の乾燥膜厚を十分に厚くする必要が生じる。この場合、皮膜の特性から皮膜の脆弱性（特に、低温下のひび割れ）がもたらされる。また、コスト的にも不利となる。

【0012】一方、空隙構造を有するインク吸収層を吸水性支持体上に設けた場合には、支持体自身が高い吸収容量とインク吸収性を持っており、インクの吸収という観点からは好ましいものであるため、非吸水性の支持体上に設けた場合に比べて、インク吸収層の乾燥膜厚を薄くすることができる。

【0013】このような記録用紙は、近年特に注目されているインクジェット記録の利用分野である写真に近い高品位の画像記録に適していると考えられる。

【0014】しかし、吸水性支持体を用いた記録用紙は、記録時に支持体にインクが浸透しその後乾燥すると、支持体が波打ち状になってシワが生じやすい。本発明者らの検討の結果、空隙層を有するインク吸収層を吸水性支持体上に設けた記録用紙で支持体が波打ち状になりシワが生じた場合、インク吸収層の皮膜の特性から、皮膜にひび割れが生じ、記録画像品質が低下しやすいことが明らかになった。

【0015】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は上記の実態に鑑みてなされたものであって、本発明が解決しようとする第1の課題は、インク吸収層の膜厚を不要に増大させることなくインク吸収容量を増大させた印字によるシワ、皮膜のひび割れのないインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0016】また、本発明が解決しようとする第2の課題は、低コストで高品位のインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、

(1) 吸水性支持体上に多孔性の疎水性樹脂層及び微粒子を含有する空隙層を有するインク吸収層をこの順に設けたことを特徴とするインクジェット記録用紙。

(2) 微粒子が、100nm以下の平均粒径を有する微粒子であることを特徴とする上記(1)に記載のインクジェット記録用紙。

(3) 空隙層に、カチオン性媒染剤を含有させたことを

特徴とする上記(1)または(2)に記載のインクジェット記録用紙。

(4) 吸水性支持体が、厚さが100 $\mu$ m以上の吸水性支持体であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のインクジェット記録用紙。  
によって達成される。

【0018】以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】本発明において、吸水性支持体としては、必要とする吸水性が得られる支持体であればいかなるものでも使用できる。

【0020】例えば、一般の紙、合成紙、布、木材等からなるシートや板等を挙げることができる。特に、紙は基材自身の吸水性が優れ、かつ、コスト的にも優れるために最も好ましい。以下に紙支持体について説明する。

【0021】紙支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、CGP、RMP、TMP、CTMP、CMP、PGW等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ、等の木材パルプを主原料としたものが使用可能である。また、必要に応じて、合成パルプ、合成繊維、無機繊維等の各種繊維状物質も原料として適宜使用することができる。

【0022】紙支持体中には、必要に応じて、サイズ剤、顔料、紙力増強剤、定着剤等、蛍光増白剤、湿潤紙力増強剤、カチオン化剤等の従来公知の各種添加剤を添加することができる。サイズ剤としては、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等が、顔料としては、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等が、紙力増強剤としてはスターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等が、定着剤としては、硫酸バンド、カチオン性高分子電解質等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0023】紙支持体は前記の木材パルプなどの繊維状物質と各種添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種抄紙機で抄紙することにより製造することができる。また、必要に応じて、抄紙段階または抄紙後にスターチ、ポリビニルアルコール等でサイズプレス処理をしたり、各種コート処理をしたり、カレンダー処理したりすることもできる。

【0024】本発明においては、吸水性支持体と多孔性の疎水性樹脂層間等の接着強度を大きくする等の目的で、多孔性の疎水性樹脂層の設置に先立って、吸水性支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことができる。

【0025】本発明の吸水性支持体の厚さは100 $\mu$ m以上あることが好ましい。これより薄い場合、本発明の多孔性の疎水性樹脂層を設けても支持体自身がインク溶媒を吸収するために、記録後におけるインク溶媒の乾燥により、支持体が波打ち状になってシワが画像状に生じ、インク吸収層にひび割れを生じやすくなる。吸水性支持体の厚さに特に上限はないがその取り扱い性から概

ね500 $\mu$ m程度である。

【0026】本発明において、空隙層に含有される微粒子としては、従来のインクジェット記録用紙に用いられる公知の各種の無機または有機の固体微粒子を用いることができるが、高い濃度を達成できる、鮮明な画像を記録できる、低コストで製造できる等の点よりすると、シリカ微粒子を用いることが好ましい。

【0027】シリカ微粒子の製造法は乾式法（気相法）と湿式法に大別され、乾式法としては、ハロゲン化珪素の高温での気相加水分解による方法（火炎加水分解法）及びケイ砂とコークスを電気炉でアークにより加熱還元酸化し、これを空気酸化する方法（アーク法）が知られている。また、湿式法としては、珪酸塩の酸分解により活性シリカを生成した後、適度に重合させて凝集・沈殿させる方法が知られている。

【0028】本発明においては、シリカ微粒子の中でも気相法により合成されたシリカが最も好ましい。

【0029】本発明のインクジェット記録用紙に用いられる上記微粒子は、平均粒径が100nm以下であることが好ましい。

【0030】微粒子の平均粒径が100nmを越える場合には記録用紙の光沢性が低下したり、インクジェット記録時のドットの真円度が低下したり、不要なドットの広がりが生じたり、あるいは、表面での乱反射による最高濃度の低下が生じたりして鮮明な画像が得にくくなる。

【0031】微粒子の平均粒径の下限は特に制約はないが、その取り扱い性や製造時の安定性などから概ね10nmである。

【0032】上記微粒子は、1次粒子のままで均一に分散された状態で用いられても、また、1次粒子が2次凝集粒子を形成し、それが分散された状態で添加されてもよいが、後者がより好ましい。

【0033】微粒子が2次凝集粒子を形成した形で用いられる場合、1次粒子の平均粒径が30nm以下のものを使用することが光沢性の観点から好ましい。

【0034】1次粒子の平均粒径の下限は特に限定されないが、粒子の製造上の観点から概ね3nm以上、特に、6nm以上が好ましい。

【0035】微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径を求め、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒径はその投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0036】本発明のインクジェット記録用紙は、微粒子を含有する空隙層をインク吸収層として有するが、微粒子を含有させて空隙を形成させる場合に、親水性バインダーを含有させることにより皮膜の安定化を図ることができる。

【0037】用いられる親水性バインダーとしては、ゼ

ラチンまたはゼラチン誘導体、ポリビニルピロリドン、プルラン、ポリビニルアルコールまたはその誘導体、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、ポリアクリル酸及びその塩、寒天、 $\kappa$ -カラギーナン、 $\lambda$ -カラギーナン、 $\iota$ -カラギーナン、キサンタンガム、ローカストビーンガム、アルギン酸、アラビアゴム、特開平7-195826号公報及び同7-9757号公報に記載のポリアルキレンオキサイド系共重合性ポリマー、水溶性ポリビニルブチラル、あるいは、特開昭62-245260号公報に記載のカルボキシル基やスルホン酸基を有するビニルモノマーの単独重合体またはこれらのビニルモノマーと他のモノマーとの共重合体等のポリマーを挙げることができる。これらの親水性バインダーは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0038】これら中でも、ポリビニルアルコールまたはその誘導体は、皮膜の吸湿性、高温下のベタツキ、インクジェット記録時の染料の滲みが少ないことなどから好ましい。

【0039】上記のポリビニルアルコールまたはその誘導体には、カチオン変性、ノニオン変性及びアニオン変性の各変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0040】ポリビニルアルコールの平均重合度は、造膜性の観点から1000~5000のものが好ましく用いられ、特に、平均重合度が2000以上のものが好ましい。

【0041】ポリビニルアルコールのケン化度は、70~100%のものが好ましく、80~100%のものが特に好ましい。

【0042】カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号公報に記載されているような、第1~3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールが挙げられ、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0043】カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー（2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（3-メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1, 1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

【0044】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチ

10

20

30

40

50

オン変性基含有単量体の含有量は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%が好ましく、特に好ましくは0.2～5モル%である。

【0045】アニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平1-206088号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号公報及び同63-307979号公報に記載されているようなビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体、特開平7-285265号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0046】ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載された疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

【0047】本発明の空隙層において、固体微粒子の親水性バインダーに対する重量比率は概ね2～200倍とされるが、3～20倍であることが好ましい。

【0048】3倍未満の時はインク吸収性の低下が、また、20倍を越えるとインク吸収層の皮膜の脆弱性がもたらされるようになり、高画質のインクジェット記録が困難になってくる。

【0049】本発明のインクジェット記録用紙は、インク吸収層と共に支持体もインク吸収が可能のため、支持体への染料の拡散による濃度低下が起きやすい。この濃度低下や、画像の耐水性や耐滲み性を改良するために、本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収層にはカチオン性媒染剤を含有させることが好ましい。

【0050】カチオン性媒染剤としては、第1級～第3級アミノ基及び第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好ましく用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。

【0051】ポリマー媒染剤としては、第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が耐候性や染料の染色性の強固さから好ましい。

【0052】好ましいポリマー媒染剤は、第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの共重合体または縮重合体である。

【0053】ポリマー媒染剤は、水溶性ポリマーであっても、また、水分散性のラテックス粒子であってもよい。

【0054】非ポリマー媒染剤としては、炭素原子数の総和が12以上、好ましくは18以上の第4級アンモニウム塩基を有する化合物が用いられる。

【0055】ポリマー媒染剤及び非ポリマー媒染剤の使用量は記録用紙1m<sup>2</sup>当たり0.2～10g、好ましくは0.5～5gである。

【0056】本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収層に親水性バインダーを用いる場合、親水性バインダーを架橋しうる硬膜剤を添加するのが好ましい。硬膜剤としては、エポキシ基、エチレンイミノ基、活性ビニル基などを含有する有機硬膜剤、クロム明礬、ほう酸またはその塩、ほう砂などの無機硬膜剤が挙げられる。

【0057】親水性バインダーがポリビニルアルコールである場合には、特に、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ系硬膜剤、ほう酸またはその塩、ほう砂が好ましい。ほう酸としては、オルトほう酸だけでなく、メタほう酸、次ほう酸、四ほう酸、五ほう酸なども使用できる。

【0058】硬膜剤の添加量は、親水性バインダー1g当たり1～200mg、好ましくは2～100mgである。

【0059】本発明において、インク吸収層の乾燥膜厚は5～30μmであることが好ましい。5μm未満の場合、インク吸収性の低下や光沢の低下を、また、30μmを越えると塗膜のひび割れをひきおこすことがある。

【0060】本発明のインク吸収層には、必要に応じて、各種の添加剤を添加することができる。

【0061】例えば、特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号公報、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載の退色防止剤、アニオン、カチオンまたは非イオンの各種界面活性剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報及び特開平4-219266号公報等に記載の蛍光増白剤、消泡剤、ジエチレングリコール等の潤滑剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0062】本発明のインク吸収層は、例えば、まず、前記のインク吸収層形成用の材料を適当な溶媒、例えば、水、アルコールあるいは各種有機溶媒に添加して塗布液を調整し、該塗布液を吸水性支持体に塗布し、乾燥させて空隙構造を有するインク吸収層とすることにより形成することができる。

【0063】支持体上に塗布液を塗布する方法は、公知の方法から適宜選択することができる。

【0064】インク吸収層が2層以上で構成される場合、2層以上を同時に塗布することもできる。また、全ての親水性バインダー含有層は、1回の塗布で全ての層を形成する同時塗布方法で形成するのが好ましい。

【0065】インク吸収層の塗布方法としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法、米国特許第2,681,294号明細書に記

載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。特に、多層同時塗布方法には、カーテン塗布方法またはスライドホッパー塗布方法が好ましい。

【0066】塗布後の乾燥は、いったん冷却して塗布液の粘度を増大させるかゲル化させてから風を吹き付けて乾燥させるのが好ましい。

【0067】塗布液の温度は、通常は25～60℃であり、30～50℃が好ましい。冷却は塗布後の膜面温度が20℃以下、好ましくは15～5℃になるようにするのが好ましく、その後の乾燥は20～60℃の風を吹き付けて乾燥するのが均一な膜面を得る点から好ましい。

【0068】塗布後の湿潤膜厚は、目的とする乾燥膜厚によって変わるが、概ね40～200μmであり、好ましくは50～150μmである。塗布速度は、乾燥能力に大きく依存するが、概ね20～200m/分である。乾燥時間は概ね2～10分である。

【0069】本発明のインクジェット記録用紙において、多孔性の疎水性樹脂層は、記録時にインク吸収層から支持体へのインク吸収を妨げることをないように、層内に、インク吸収層側の界面から支持体側の界面に至る多数の連続孔を有している。

【0070】多孔性の疎水性樹脂層を形成する疎水性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、アセテート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ナイロン等や、これらの混合物等の、公知の疎水性樹脂を用いることができる。

【0071】疎水性樹脂層を多孔性にする方法としては、樹脂成分を発泡剤やガスなどにより発泡させて孔を形成する方法（発泡法）、樹脂フィルムを延伸処理することにより孔を形成する方法（延伸法）、樹脂の良溶媒と貧溶媒を用いて樹脂成分をマイクロ相分離させて孔を形成する方法（相分離法）、樹脂フィルムに放射線を照射して孔を形成する方法（放射線照射法）、樹脂粒子をその粒子間に間隙が生じるように部分融着したりバインダーなどで固めて孔を形成する方法（焼結法）、溶剤に可溶な成分と前記溶剤に不溶な樹脂成分からフィルムを形成し前記溶剤により可溶成分を溶出除去して孔を形成する方法（溶出法）等を用いることができる。

【0072】本発明において、多孔性の疎水性樹脂層は、疎水性樹脂成分を支持体上に設置し、それと同時にまたはその後に支持体上で孔を形成させてもよいし、疎水性樹脂成分から多孔性のフィルムを形成した後、支持体上に設置してもよい。前者の場合、疎水性樹脂成分を支持体上へ設置する方法としては、疎水性樹脂成分を支持体上に押し出しコーティングする方法、疎水性樹脂成分を含有する塗布液を塗布する方法等を用いることができる。また、後者の場合、多孔性フィルムを支持体上に

設置する方法としては公知のラミネーション法を用いることができる。

【0073】本発明において、多孔性の疎水性樹脂層の膜厚は3～20μmであることが好ましい。3μm未満の場合、記録により生じる画像状のシワの発生の抑制効果が低下し、インク吸収層のひび割れが生じやすくなる。また、20μmを越えると記録用紙にカールが生じやすくなる。

【0074】本発明の多孔性の疎水性樹脂層には、必要に応じて、各種の添加剤を添加することができる。例えば、ルチル型やアナターゼ型の酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化亜鉛、アルミナなどの白色顔料や、先に、インク吸収層用の添加剤として挙げたものを添加することができる。

【0075】また、本発明においては、多孔性の疎水性樹脂層とその上に設ける層の接着強度を大きくする等の目的で、多孔性の疎水性樹脂層上にコロナ放電処理や下引処理等を行うことができる。

【0076】本発明のインクジェット記録用紙は、2層以上のインク吸収層を有していてもよく、また、インク吸収層と多孔性の疎水性樹脂層以外の層を有することもできるが、そのうちの少なくとも1層は微粒子を含有する空隙層であることが必要であり、また、そのうちの少なくとも1層は多孔性の疎水性樹脂層であることが必要である。

【0077】次に、本発明のインクジェット記録用紙を用いてインクジェット記録するとき使用する水性記録液について説明する。

【0078】水性記録液は、通常は、水溶性染料及び液媒体、その他の添加剤からなっている。水溶性染料としては、インクジェット記録で用いられる公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料が使用できるが、直接染料または酸性染料が好ましい。

【0079】溶媒は、水を主体とするが、水性記録液が乾燥した際に染料が析出し、ノズル先端や記録液供給経路で目詰まりが起るのを防止するために、通常、沸点が120℃以上で室温で液状の高沸点有機溶媒が添加される。高沸点有機溶媒は、水が蒸発した際に染料などの固形成分が析出し、粗大析出物が発生するのを防止する作用を有することが必要であり、そのために水よりはるかに低い蒸気圧を有することが要求される。また、水に対して混和性が高い必要がある。

【0080】そのような目的で用いられる高沸点有機溶媒は多数あるが、具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ドリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタ

ントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2-ヘキサンジオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール（平均分子量約300以下）等のアルコール類が挙げられる。また、上記した以外にも、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等も使用できる。

【0081】これら多くの高沸点有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、グリセリン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等は好ましいものである。

【0082】水性記録液に添加されるその他の添加剤としては、例えば、pH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤及び防錆剤等が挙げられる。

【0083】水性記録液はインクジェット記録用紙に対する濡れ性を良好にしたり、インクジェットノズルからの吐出を安定化したりするために、25℃において、25~50 dyne/cm、好ましくは28~40 dyne/cmの範囲内の表面張力を有するのが好ましい。

【0084】また、水性記録液の粘度は、通常、25℃において2~10 Cp、好ましくは2.5~8 Cpである。また、水性記録液のpHは3~9が好ましい。

【0085】インクノズルから吐出される最小インク液滴が1~30 pLの容量の場合、インクジェット記録用紙上で約20~60 μmの直径のドット径が得られるので好ましい。このようなドット径で印字されたカラープリントでは高画質画像が得られる。更に好ましくは、2~20 pLの容積を有する液滴が最小液滴として吐出される場合である。

#### 〔塗布液1〕

微粒子シリカ分散液 (1)	450 ml
カチオン性ポリマー (1)	12 g
エタノール	35 ml
n-プロパノール	10 ml
酢酸エチル	5 ml
ポリビニルアルコール (クラレ株式会社製PVA203)	0.1 g
ポリビニルアルコール (クラレ株式会社製PVA235)	12 g
ホウ酸	2.0 g
ほう砂	1.0 g

【0093】微粒子シリカ分散液 (1) : 日本アエロジル工業株式会社製A200（平均1次粒子径12 nmの気相法シリカ）の80 gを純水400 ml中に添加し乳化分散機で分散した後、全量を純水で450 mlに仕上

\* 【0086】また、マゼンタ及びシアンにおいて、各々濃度が2倍以上異なる2種類の水性記録液を用いた記録方式でインクジェット記録する場合、ハイライト部では低濃度のインクが使用されるためにドットの識別がしにくくなるが、本発明は係るインクジェット記録方式を用いた場合にも、これらの欠点が生じることはない。

【0087】インクジェット記録方法としては、従来公知の各種の方式を用いることができる。記録方法の詳細は、例えば、「インクジェット記録技術の動向」（中村孝一編、平成7年3月31日、日本科学情報株式会社発行）に記載されている。

#### 【0088】

【実施例】以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

#### 【0089】実施例1

《記録用紙1（本発明）の作成》厚さ180 μmの吸水性紙支持体にコロナ放電処理を行った後、溶融押し出し機を用いて分解型発泡剤を含む低密度ポリエチレン樹脂を厚さ10 μmになるように溶融押し出しコーティングし、多孔性の疎水性樹脂層を形成した。この多孔性の疎水性樹脂層を電子顕微鏡により観察したところ、約0.05~0.1 μm程度の連続孔が観察された。

【0090】その後、多孔性の疎水性樹脂層上に、下記の構成を有する塗布液1を塗布、乾燥し、乾燥膜厚20 μmの空隙層を有する記録用紙1（本発明）を作成した。

【0091】なお、塗布液の組成は塗布液1リットル当たりの量である。

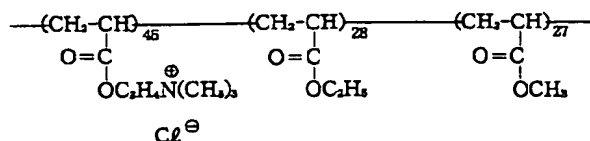
#### 【0092】

げたもの。

#### 【0094】

#### 【化1】

## カチオン性ポリマー (1)



【0095】《記録用紙2（本発明）の作成》厚さ180 $\mu\text{m}$ の吸水性紙支持体にコロナ放電処理を行った後、スチレン-ブタジエン共重合体（モノマー量比（重量%）がスチレン/ブタジエン=50/50）とポリビニルメチルエーテルを重量比60/40で含有するトルエン溶液を塗布、乾燥した後、45 $^{\circ}\text{C}$ のメタノール溶液に浸漬し、洗浄、乾燥し、乾燥膜厚8 $\mu\text{m}$ の多孔性の疎水性樹脂層を形成した。この多孔性の疎水性樹脂層を電子顕微鏡により観察したところ、約0.02~0.08 $\mu\text{m}$ 程度の連続孔が観察された。

【0096】その後、多孔性の疎水性樹脂層上に、塗布液1を塗布、乾燥し、乾燥膜厚20 $\mu\text{m}$ の空隙層を有する記録用紙2（本発明）を作成した。

【0097】《記録用紙3（本発明）の作成》記録用紙1の作成において、塗布液1の微粒子シリカ分散液（1）に用いたA200（日本アエロジル工業株式会社製）をTT600（平均1次粒子径40nmの気相法シリカ）（日本アエロジル工業株式会社製）に変えた以外は記録用紙1と同様にして記録用紙3（本発明）を作成した。

【0098】《記録用紙4（本発明）の作成》記録用紙1の作成において、塗布液1に代え、塗布液1において、カチオン性ポリマー（1）を省略した塗布液を用いた以外は記録用紙1と同様にして記録用紙4（本発明）を作成した。

【0099】《記録用紙5（本発明）の作成》記録用紙1の作成において、厚さ180 $\mu\text{m}$ の吸水性紙支持体に代え、80 $\mu\text{m}$ の吸水性紙支持体を用いた以外は記録用紙1と同様にして記録用紙5（本発明）を作成した。

【0100】《記録用紙6（比較）の作成》厚さ180 $\mu\text{m}$ の吸水性紙支持体にコロナ放電処理を行った後、記録用紙1の作成において用いた塗布液1を塗布、乾燥 \*

\*し、乾燥膜厚20 $\mu\text{m}$ の空隙層を有する記録用紙6（比較）を作成した。

10 【0101】得られた記録用紙1~6の空隙層の断面を電子顕微鏡で観察したところ、2次凝集粒子の平均粒径は、記録用紙1~2及び記録用紙4~6においてはいずれも65nmであり、記録用紙3においては150nmであった。

【0102】また、得られた記録用紙1~6について、下記により、最高濃度、光沢度、印字後のシワ、うねり、印字後のひび割れを評価した。

20 【0103】《最高濃度の評価》ヒューレットパッカード社製インクジェットプリンターDeskJet 694Cを用い、イエロー、マゼンタ、シアンのベタ印字を行い、反射濃度をそれぞれ青、緑、赤の単色光にて測定した。

【0104】《光沢度の評価》日本電色工業株式会社製変角光度計（VGS-101DP）で75度鏡面光沢度を測定した。

【0105】《印字後のシワ、うねりの評価》印字後のシート面を目視で観察して下記評価基準で判定した。

## 【評価基準】

- ◎：シワ、うねりは判らず、美観を損なわない
- ：シワ、うねりは小さく、美観を損なうことはない
- △：シワ、うねりがあり、やや美観を損なう
- ×：シワ、うねりは大きく、美観を大きく損なう

【0106】《印字後のひび割れの評価》印字後の記録面を目視で観察して100 $\text{cm}^2$ 当たりのひび割れ個数を数えた。

【0107】得られた結果を表1に示す。

【0108】

【表1】

記録用紙 No.	最高濃度			光沢度	印字後の シワ、 うねり	印字後の ひび 割れ	
	Y	M	C				
1	1.81	2.01	2.14	61	◎	4	本発明
2	1.83	2.00	2.16	60	◎	7	本発明
3	1.84	2.02	2.13	53	◎	8	本発明
4	1.71	1.86	2.00	60	◎	6	本発明
5	1.84	2.00	2.14	61	○	12	本発明
6	1.82	2.02	2.12	62	×	36	比較



【0109】表1の結果から明らかなように、本発明のインクジェット記録用紙（記録用紙1～5）においては、濃度、光沢が良好であり、印字によるシワ、うねり、ひび割れもなく、高品位な画像を得ることができる。一方、比較のインクジェット記録用紙（記録用紙6）においては、濃度、光沢は良好であるが、印字によ

るシワ、うねり、印字後のひび割れが生じている。

【0110】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用紙は、濃度、光沢が良好であり、印字によるシワ、うねり、ひび割れもなく、高品位な画像を得ることができる。